

FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPLES PAREDES (MWCNT) CON GRUPOS ACIDOS (-COOH) ASISTIDA MEDIANTE MICROONDAS

S. Torres-Rincón*, C. A. Avila-Orta

Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd Enrique Reyna H. #140.

Saltillo Coah., México 25253 storres@ciqua.mx

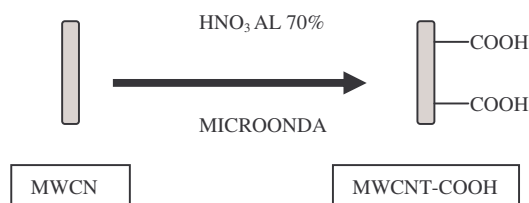
Abstract –La gran importancia que actualmente presentan los NTC en el área de los materiales de alto desempeño en el que se incluyen el empleo de polímeros como el PP, PVA, PE entre otros. Para ello se requiere que los NTC sean modificados en su superficie, denominado a esto “funcionalización”. En el presente trabajo se reporta el proceso en el que nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) funcionalizados con grupos ácidos fueron preparados mediante modificación vía microondas variando la potencia de trabajo y los tiempos de reacción. Estos van de 300 a 1200 Watts y de 15 a 45 minutos, el ácido seleccionado para llevar a cabo los experimentos fue el ácido nítrico al 70%. Los rendimientos obtenidos son mayores del 95%. Los productos obtenidos de los MWCNT modificados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico por TGA, determinándose la presencia de grupos ácidos en todas las muestras tratadas. Las ventajas que presenta este proceso son: es que es amigable al ambiente, los tiempos de reacción bajos, y por último los rendimientos obtenidos son aceptables.

INTRODUCCION

Los nanotubos de carbono (NTC), fueron descubiertos en 1991 por el científico japonés Sumio Iijima,¹ y desde entonces han pasado a ocupar una honorable posición como materiales del futuro, siendo nombrados los reyes de las nanotecnología. Actualmente los NTC están siendo ampliamente estudiados debido al gran interés tecnológico que tienen como una nueva clase de materiales compuestos en los que son empleados en pequeñas cantidades. Los NTC presentan un amplio espectro de posibles aplicaciones relacionadas con sus propiedades² como su elevada relación de aspecto (longitud/diámetro), lo que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes. Electrónicamente pueden comportarse como metálicos, semimetálicos o aislantes dependiendo de su diámetro y helicidad. Elevada resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono, por lo que se podrían utilizar en materiales compuestos. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales o gases en su interior, llegando a obtener nanocables eléctricos o magnéticos. Pueden ser empleados para el almacenamiento de hidrógeno o como sistemas de separación de gases. También pueden ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.

La transferencia de estas propiedades hacia matrices poliméricas como polipropileno, polietileno, etc, no es alcanzada debido a la desventaja de insolubilidad y pobre dispersión en solventes orgánicos³ y agua⁴. Para ello investigadores han realizado un sinnúmero de reportes sobre la funcionalización y modificación para mejorar la solubilidad y funcionalidad de la superficie de los NTC.⁵ Uno de los métodos reportados en la literatura es la funcionalización en medio ácido, y en específico el uso de microondas⁶, ya que es considerado un método amigable al ambiente.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos al funcionalizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en medio ácido empleando HNO₃ al 70% y microondas como fuente de energía.



SECCION EXPERIMENTAL

Los MWNCT empleados fueron comprados en NanoLab Inc. (USA) con una pureza del 95%, diámetro de $30\pm 15\text{nm}$ y con una longitud de $1\text{-}5\mu\text{m}$. Estos fueron utilizados sin previa purificación.

En los experimentos se pesaron 10 mg de MWNCT y colocados en tubos de teflón de 100mL, se les adicionó 20 mL de HNO₃ al 70%. Se armó el sistema de digestión y los tubos fueron colocados en el carrusel dentro de un horno de microondas Marca CEM Modelo MARS5 a tres diferentes potencias: 300, 600 y 1200 Watts y a tres tiempos de digestión diferentes: 15, 30 y 45 minutos. Se dejaron enfriar y se filtraron a vacío usando membranas de policarbonato con un tamaño de poro de $0.1\mu\text{m}$. Se lavaron con agua desionizada, se secaron en una estufa de vacío a 100°C durante 12 h.

La caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) infrarrojo de los MWCNT tratados se llevó a cabo en espectrofotómetro FT IR Nicolet 550. Las muestras se prepararon por prensado en forma de pastilla con KBr. Se usaron 25 barridos para el análisis de cada muestra. Los espectros se presentan de 4000 a 400 cm^{-1} . La determinación de pérdida de peso de las muestras. La determinación de pérdida de peso de las dos muestras se realizó mediante un analizador termogravimétrico (TGA) TA Q500. La velocidad de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de 30 a 850°C con una atmósfera de N₂ de alta pureza ($50\text{mL}/\text{min}$) El equipo fue calibrado con un estándar de oxalato de calcio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los nanotubos tratados fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR), en la que se considera la banda a 1720 cm^{-1} la característica para grupos ácidos -COOH. En la Figura 1 se presentan el espectro de los nanotubos originales comparado con los obtenidos de los experimentos de 300, 600 y 1200 Watts a 30 minutos de reacción bajo la ruta propuesta en el presente trabajo. En estos se aprecia que la señal a 1720 cm^{-1} se encuentra presente en los espectros de los nanotubos tratados por microondas. Por lo que se puede considerar que los nanotubos tratados con ácido nítrico bajo radiación de microondas fueron funcionalizados con grupos ácidos -COOH. Aunque aún no se tiene un método establecido para determinar el grado de funcionalización es notorio mencionar que a los 300 Watts de potencia en microondas y a los 15 minutos de reacción ya se tiene la presencia de grupos ácidos. Cabe mencionar que el peso de las muestras antes y después de someter a los nanotubos a radiación por ultrasonido fue prácticamente el mismo (rendimiento entre 95 y 98 %), por lo que la degradación de los nanotubos durante este proceso fue mínima.

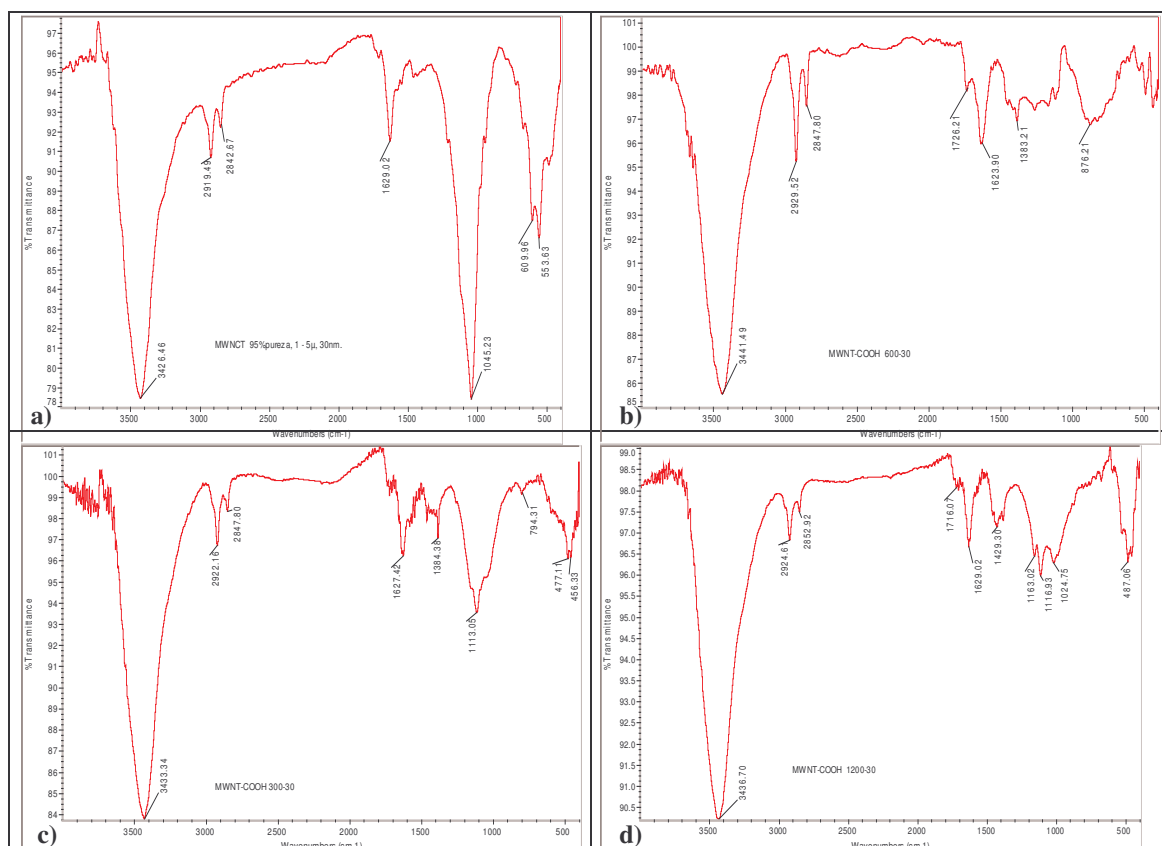


Figura 1.- Espectros de infrarrojo: a) MWNT originales; MWNT-COOH obtenidos a b) 300 Watts, 30 minutos, c) 500 Watts, 30 minutos y d) 1200 Watts a 30 minutos.

Por otro lado, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la degradación de las muestras. En la Figura 2 se presentan los termogramas de los nanotubos originales y los funcionalizados con grupos ácidos obtenidos por microondas a 30 minutos con 300, 600 y 1200 Watts. Se seleccionó arbitrariamente la temperatura de 400°C para comparar el porcentaje de pérdida en peso de cada muestra. Los resultados del análisis termogravimétrico son resumidos en la Tabla 1. Aquí se aprecia que la pérdida inicial a 400°C para los nanotubos originales, es más pequeña que para los nanotubos funcionalizados, esto debido probablemente a la presencia de los grupos ácidos, los cuales se degradan más fácilmente que los nanotubos sin tratamiento. Actualmente, se están realizando investigaciones para relacionar la pérdida en peso con la degradación de grupos ácidos presentes en la superficie de los nanotubos.

Tabla 1. Resultados de pérdida en peso por TGA

Muestra	% de Pérdida a 400°C
MWNTC originales	1.213
MWNTC-COOH 300W, 30min	6.563
MWNTC-COOH 600W, 30min	10.38
MWNTC-COOH 1200W, 30min	9.489

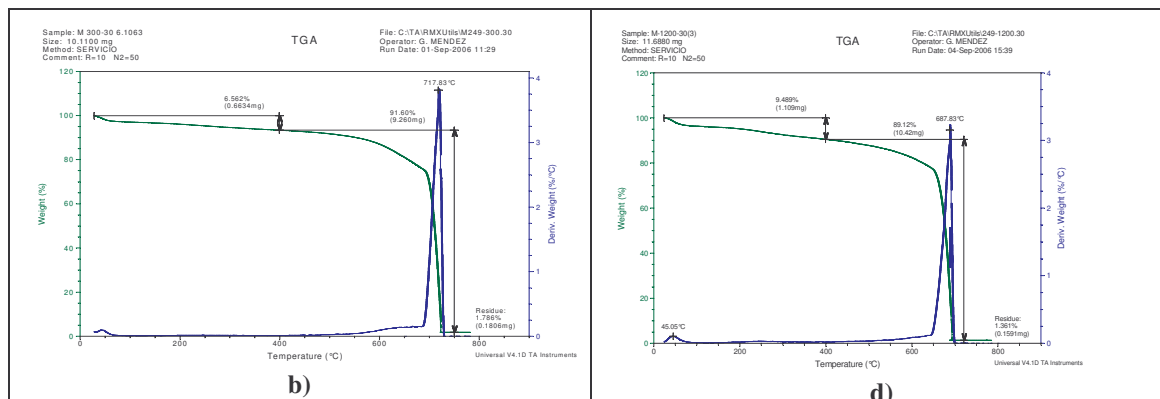


Figura 2.- Termogramas de TGA de: a) MWNCT originales; MWNCT-COOH obtenidos por microondas: b) 300Watts, 15 min, c) 600Watts, 30min, d) 1200Watts, 30min.

CONCLUSIONES

De la funcionalización de MWNCT propuesta en el presente trabajo:

- Se obtuvieron los MWNCT-COOH en todos los experimentos realizados como lo evidencia los espectros de infrarrojo, donde la banda característica de los carbonilos de ácidos se presenta a 1720 cm^{-1} estaba presente.
- No se presentó una pérdida de peso significativa ya que se recuperó entre el 95 al 98% en peso después de la radiación por microondas.
- De acuerdo a los termogramas de TGA, las pérdidas en peso de los MWNCT a 400°C es menor (1.213%) que la que presentan los MWNCT-COOH obtenidos a 30 min con las tres diferentes potencias utilizadas, siendo de 6.5, 10.38 y 9.48% respectivamente. Se sugirió que estas pérdidas en peso pueden estar relacionadas con la degradación de los grupos funcionales presentes

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico para la realización de este trabajo mediante el proyecto CIQA F706-17.

REFERENCIAS

1. S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
2. O. Vasilievna K., C. Robledo J., U. Ortiz M. *Ingenierias* 2004, 7, 6.
3. F. Pompeo, D. Resasco *Nano Lett* 2002, 2, 369.
4. V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto *Chem. Comm.* 2002, 24, 3050.
5. Ch., Zhao, L. Ji., H. Lui, G. Hu., S. Zhang, M. Yang, Z. Yang, *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 4394.
6. Yunming Ying, Rajesh K., Feng Liang, Anil K., W.E. Billups. *Organic Lett* 2003, 5, 1471.
7. Yubing Wang, Zafar Iqbal, Somenath Mitra. *Carbon* 2005, 43, 1015.